

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-206349

(43)Date of publication of application : 18.08.1989

(51)Int.Cl.

G03G 5/06
C09B 57/00

(21)Application number : 63-032080

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 15.02.1988

(72)Inventor : YOKOYAMA MASAOKI
KITAMURA TAKASHI

(54) CHARGE TRANSFER AGENT FOR ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the charge transfer agent having excellent charge transferrability and high safety and allows electrostatic charge to positive on the surface thereof by incorporating a compd. having a diphenquinone structure into said agent.

CONSTITUTION: The transfer of the electrons in the org. photosensitive body is executed by the hopping transfer utilizing the overlaps of the electron clouds at the lowest unoccupied level in the charge transfer material molecule as the electrons generated in a charge generating material are implanted to the lowest unoccupied level. An electron-accepting compd. without having such a chemical structure and substituent which do not hinder an intermolecular interaction or electron transfer is, therefore, incorporated as the charge transfer material into said agent. The compd. having the diphenquinone structure is, thereupon, incorporated as the charge transfer material into the charge transfer agent. The compd. exhibits the excellent electron-accepting property even if said compds. has no electron-withdrawing groups such as cyano group and nitro group in structure. Thus, the compd. is capable of increasing the compatibility with resins without degrading the charge transferrability by incorporating various substituents therein. The charge transfer agent which has the good charge transferrability and the high safety and allows the electrostatic charge to positive on the surface thereof is thereby obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-206349

⑬ Int. Cl.⁴

G 03 G 5/06
C 09 B 57/00

識別記号

3 1 1

庁内整理番号

6906-2H
Z-7537-4H

⑭ 公開 平成1年(1989)8月18日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 電子写真感光体用電荷輸送剤

⑯ 特 願 昭63-32080

⑰ 出 願 昭63(1988)2月15日

⑱ 発 明 者 横 山 正 明 大阪府豊中市新千里東町2-5 A22-208

⑲ 発 明 者 北 村 隆 大阪府大阪市東淀川区豊新2-13-2-806

⑳ 出 願 人 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 小島 隆 司

明 細 書

1. 発明の名称

電子写真感光体用電荷輸送剤

2. 特許請求の範囲

1. ジフェノキノン構造を有する化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体用電荷輸送剤。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、電荷輸送能を有する電子写真感光体用電荷輸送剤に関し、更に詳述すると、その表面を正に帯電することができる電子写真感光体の電荷輸送材料として好適に用いられる電荷輸送剤に関する。

従来の技術及び発明が解決しようとする課題

従来、電子写真方式の感光体としては主にアモルファスセレンが用いられてきたが、製造コストや廃棄上の問題があるため、有機光導電性化合物を用いた電子写真感光体に代替されつつある。こ

の有機感光体は製造が比較的に容易であること、安価であること、湿性がなく取り扱いにあまり注意を要さないこと、更に有機物特有の材料選択の自由度があることから多くの研究がなされ、実際に中低速用複写機の感光体として実用に供されている。これら電子写真用感光体には、積層タイプと単層タイプのものがあるが、有機光導電性化合物を用いた感光体は一般に光照射により電荷を発生する電荷発生層と、生じた電荷を輸送する電荷輸送層とからなる積層構造を採っている。この場合、電荷輸送層に用いられる電荷輸送剤としてポリ-N-ビニルカルバゾールのような高分子材料や、ピラゾリン、ヒドラゾン、トリフェニルアミン誘導体のような低分子化合物が用いられている。

しかし、これらの電荷輸送剤はいずれも正孔移動能を有するため、感光体の表面を負に帯電する現像方式がとられているのがほとんどであり、この場合、用いられるトナーは従来のセレン感光体のものが利用できず、また高品質のものが少ないのが現状である。更にこのように感光体表面を負

特開平1-206349 (2)

に帯電させる場合、帯電時に空気中の酸素との反応によりオゾンが発生し、環境を害するばかりではなく、感光体表面も劣化させるという問題がある。また一方において、積層感光体の感光層の構成を逆にして、電荷輸送層を下側に、電荷発生層を上側に設けた正帯電型積層感光体が開発されているが、帯電電位が低く、耐刷性が劣るため、電荷発生層上にさらに保護層を設けると行った複雑な構造となっている。これらの問題を解決するには、電子輸送能を有する電荷輸送材料を電荷輸送層に用いることにより表面を正に帯電するようにした感光体を構成すればよく、この電子輸送能を有する電荷輸送材料としては、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノンが知られている。しかし、この物質はすべての電子写真感光体に有効なものではなく、また発癌性を有することからその使用が中止されており、他に有効な材料は報告されていないのが現状である。

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、優れた電子輸送能を有し、かつ安全性が高く、その

表面を正に帯電することができる電子写真用感光体の電荷輸送材料として好適に用いられる電荷輸送剤を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段及び作用

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、ジフェノキノン構造を有する化合物が優れた電子輸送能を有し、かつ安全性も高く、電子写真用感光体の電荷輸送材料として好適に用いられることを知見し、本発明を完成するに至ったものである。

従って、本発明はジフェノキノン構造を有する化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体用電荷輸送剤を提供するものである。

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

有機感光体において電子の移動は、電荷発生材料中で生じた電子が電荷輸送材料分子中の最低空準位に注入され、この最低空準位の電子雲の重なりを利用してホッピング移動するものとされている。即ち、負電荷(電子)輸送材料は電子に対して電子受容体として機能し、アニオンラジカルの性

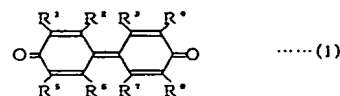
質を帯びるものである。従って、電荷輸送材料としては、分子間相互作用や電子の移動を妨げるような化学構造や置換基を持たない電子受容性の化合物が用いられる。

ここで、感光体を構成する場合、通常電荷輸送材料はカーボネート樹脂等の高分子バインダー中に分散して電荷輸送層等を構成するが、一般に電子受容性の化合物は樹脂との相溶性が悪いため、樹脂に多量に分散して用いることが困難である。例えば、先に示した2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノンは通常の有機溶媒に溶け難く、樹脂にある程度の量を分散させることは困難である。この場合、分散樹脂との相溶性を改善する方法として、電子受容性の化合物に電子供与性の置換基を導入することで結晶性を低下させ、相溶性を増すことが考えられるが、上記の2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノンなどの電子受容性化合物は、その電子受容能がニトロ基やシアノ基などの電子吸引性の基による部分が大きいため、電子供与基を導入することにより電子受容性が低下し、

電子輸送能が発現しなくなる場合がある。

これに対し、本発明の電荷輸送剤に電子輸送物質として含有されるジフェノキノン構造を有する化合物は、その構造上シアノ基やニトロ基のような電子吸引基がなくても優れた電子受容性を示し、種々の置換基を導入することにより、電子輸送能を低下させることなく、樹脂との相溶性を増大させることができ、従って表面を正に帯電させる電子写真用感光体を構成する場合に、その電荷輸送材料として好適に用いられるものである。

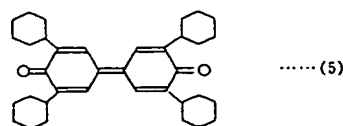
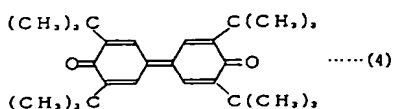
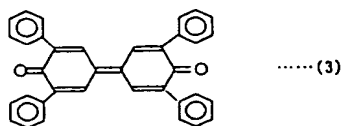
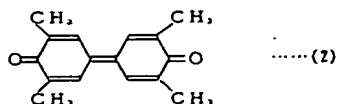
ここで、ジフェノキノン構造を有する化合物としては、下記一般式(1)



で示されるものを例示することができる。なお、式中 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ には制限はなく、種々のものを導入することができるが、特に化合物の電子受容性と樹脂相溶性とのバランスから水添原子又は炭素数1~20のアルキル基、シクロアルキル基、アリ

ール基、ニトロ基、シアノ基等の電子吸引性基やアミノ基、アルコキシ基等の電子供与性基などが好ましい。また、これら $R^1 \sim R^4$ は互に同一であっても異種のものであってもよい。

この上記式(1)で示されるジフェノキノン化合物として具体的には、



樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルカルバゾール等が挙げられる。これらの結着剤は、単独或いは2種以上混合して用いられるが、本発明で使用できる結着剤はこれらに限定されるものではない。

この結着剤の配合量は、特に制限されないが、ジフェノキノン構造を有する化合物100重量部に対して50~400重量部とすることが好ましい。

本発明の電荷輸送剤は、上述したように、その表面が正に帯電する電子写真感光体の電荷輸送材料として好適に用いられるものであり、単層電子写真感光体の電荷輸送材料として用いる場合は電荷発生材料と組合せて感光層を、また積層電子写真感光体を構成する場合には電荷輸送層を形成することができる。

この場合、感光層又は電荷輸送層を形成する方法に制限はなく、通常の方法を採用できる。例えば、単層感光体を構成する場合は、上記ジフェノ

特開平1-206349 (3)

などが挙げられるが、本発明に用い得るものとしてはこれらに限定されず、ジフェノキノン構造を有する化合物であればいずれのものでもよく、例えば、上記一般式(1)で示される化合物の2量体や3量体であってもよい。

本発明の電荷輸送剤は、上記ジフェノキノン構造を有する化合物を含有するものであるが、この化合物は、通常それ自体では被膜形成能が低いため、感光体の電荷輸送材料として用いる場合、種々の結着剤を組合せて使用することが好ましい。この場合、本発明の電荷輸送剤に用いられる結着剤は特に制限されず、通常の感光体を構成する場合に用いられるもの、即ち電気絶縁性が高く、かつフィルム形成能を有する高分子重合体又は共重合体ならばいずれのものも使用し得る。このような高分子重合体及び共重合体として具体的には、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、酢酸ビニル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、シリコン樹脂、ポリウレタン

キノン化合物と結着剤とを有機溶媒中に混合・溶解して本発明に係る電荷輸送剤の溶液を構成し、この電荷輸送剤溶液にボールミルなどにより微粉砕したフタロシアニン顔料、アゾ顔料、ペリレン顔料等の電荷発生材料を所定量加えて導電性支持体上に塗布した後、乾燥することにより感光層を形成し、感光体を構成する方法、また積層感光体を構成する場合は、導電性支持体上に形成された電荷発生層上に上記電荷輸送剤の溶液をそのまま塗布した後、乾燥することにより電荷輸送層を形成して感光体を構成する方法などが好適に採用される。ここで、積層感光体を構成する場合、電荷発生層を構成する電荷発生材料としては特に制限されず種々のものを使用し得、例えば、チタニウムフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、マグネシウム、フタロシアニン、鉛フタロシアニン、亜鉛フタロシアニン等のフタロシアニン顔料やビスアゾ顔料などを挙げることができ、これら電荷発生材料を用いて電荷発生層を形成する場合、上記した結着剤と組合せて使用することが

できる。

なお、上記の感光層又は電荷発生層が形成される支持体としては、導電性が付与されていれればいずれのものでも良く、具体的には、アルミニウム、ステンレススチール、銅などの金属や酸化アルミニウム、酸化インジウム、酸化錫などの金属酸化物、またはこれらを蒸着やラミネートによりプラスチックフィルム上に形成したもの、あるいは金属粉やカーボンブラック等の導電性粒子を分散させたプラスチックなどを挙げることができる。支持体の形状についてはドラム、シートなどが一般的であるが、その他のものであってもかまわない。

また、積層感光体を構成する場合においては、支持体上に適当な中間層を設け、これを介して電荷発生層を形成しても良く、この場合中間層は、積層型感光体の帯電時における導電性支持体からの感光層への電荷の注入を阻止すると共に、感光層の導電性支持体への接着性を高める役割を果たす。この中間層は酸化アルミニウムなどの金属酸

ベンゼン 30 ㎖ に溶解させ、別に水酸化カリウム 10 g、フェリシアン化カリウム 17.5 g を 100 ㎖ の水に溶解させた。窒素気流下、氷冷下でこの水溶液にベンゼン溶液を滴下した。滴下終了後、室温に戻して 6 時間攪拌し、反応させた。反応後ベンゼン層を蒸留により取り除き、乾燥させて暗赤色の固体を得た。この固体をエタノールにより再結晶し、紫色の金属光沢を有する針状結晶の上記(4)式で示されるジフェノキノン化合物を得た。融点 229~230℃、元素分析値(計算値)H: 9.99(9.87); C: 82.02(82.30)、還元電位 -0.55 V (Pt電極: vs. SCE)。

合成例 2 (J. Chem. Soc., 2823(1956)に記載されている方法)

2,6-ジメチルフェノール 6.1 g をエチルアルコール 100 ㎖ に溶解させ、別に水酸化ナトリウム 4.0 g、フェリシアン化カリウム 49.5 g を 300 ㎖ の水に溶解させた。窒素気流下、氷冷下でこの水溶液に先のアルコール溶液を約 2 時間

特開平 1-206349 (4)

化物或いは前記の結着剤と同様の高分子重合体のほかにゼラチン、カゼイン、澱粉、エチルセルロースなどを用いることができる。

発明の効果

以上説明したように、本発明の電荷輸送剤は、良好な電子輸送能を有し、かつ安全性が高く、感光体の電荷輸送材料として好適に使用し得るものである。従って、この電荷輸送剤を電荷輸送材料として用いることにより良好な感光体特性を有し、かつ表面を正に帯電することができる電子写真用感光体を得ることができる。

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

なお、実施例に先立ち、本発明輸送剤に含有されるジフェノキノン構造を有する化合物の合成例を示す。

合成例 1 (J. Org. Chem., 23, 755(1958)に記載されている方法)

2,6-ジ(tert-ブチル)フェノール 2.1 g を

かけてゆっくりと滴下した。滴下終了後、室温に戻して 3 時間攪拌し、反応させた。反応により生成した橙色の固体を濾別し、水洗した。これを乾燥させ、エーテルで洗い、暗橙色の上記(2)式で示されるジフェノキノン化合物を得た。融点 212~215℃、元素分析値(計算値)H: 6.69(6.71); C: 79.43(79.77)、還元電位 -0.42 V (Pt電極: vs. SCE)。

合成例 3 (J. Org. Chem., 36, 219(1971)に記載されている方法)

2,6-ジフェニルフェノール 10.0 g、塩化銅 0.8 g をブチロニトリル 100 ㎖ に溶かした溶液に酸素を吹き込みながら 100℃ で 5 時間反応させた。反応終了後、室温に戻し、2 日間放置し、析出した金属光沢の緑色の結晶を濾別し、上記(3)式で示されるジフェノキノン化合物を得た。融点 290℃ (分解)、元素分析値(計算値)H: 5.01(4.95); C: 87.21(88.50)、マスペクトルの親ピーク 490、還元電位 -0.18 V (Pt電極: vs. SCE)。

特開平1-206349 (5)

〔実施例1〕

チタニルフタロシアニン(山陽色素(株)製)を0.18gに塩化メチレン4.5mlを加えた液をボールミルで12時間分散した後、これに結着剤としてポリビニルブチラール樹脂を0.37gとシクロヘキサノン1.0mlを加え、更にボールミルで2時間分散し、電荷発生剤分散液を得た。これを銅基板上にワイヤーバーで塗布し、60℃で4時間乾燥させ、膜厚約0.5 μ mの電荷発生層を形成した。これに合成例1の方法によって得た化合物0.05g、及びポリカーボネート樹脂0.13gを電荷精送剤としてベンゼン0.8ml、塩化メチレン0.5mlの混合溶媒中に溶解させた塗布液を、ワイヤーバーにて乾燥後の膜厚が約6 μ mになるように塗布して、ジフェノキノン構造を有する化合物がポリカーボネート樹脂に分散された電荷精送剤からなる電荷精送層を形成し、電子写真用感光体を作製した。

この電子写真用感光体について、静電複写紙試験装置(川口電機製、EPA-8100型)を用い

感光体特性を評価した。測定は帯電圧+6.0KVで瞬間帯電させた時の表面電位 V_0 (帯電電位)、その後2秒間暗状態で放置した後の表面電位 V_1 、次いでタングステンランプを光源とした白色光または干渉フィルターを用いて分光した波長800nmの光を照射し、表面電位 V_1 を半分に減衰させるのに要した露光量 $E_{1/2}$ (半減露光量)を求めた。結果を第1表に示す。

第 1 表

照 射 光	白 色 光	800nm光
V_0 (V)	440	421
V_1 (V)	418	401
$E_{1/2}$	72(lux·s)	62(μ J/cm ²)

〔実施例2〕

実施例1において、チタニルフタロシアニンの代わりに鉛フタロシアニン(東京化成工業(株)製)を0.21g用い、実施例1と同様にアルミ基板

上に電荷発生層を形成した。これに実施例1と同様にジフェノキノン構造を有する化合物がポリカーボネート樹脂に分散された電荷精送剤からなる電荷精送層を形成し、電子写真用感光体を作製した。

この電子写真用感光体について、実施例1と同様に感光体特性を評価した。結果を第2表に示す。

第 2 表

照 射 光	白 色 光	800nm光
V_0 (V)	442	434
V_1 (V)	426	421
$E_{1/2}$	25(lux·s)	32(μ J/cm ²)

上記第1表及び第2表の結果より、本発明の電荷精送剤を電荷精送層に用いることにより、その表面が正に帯電する電子写真用感光体が得られることが確認された。